

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification ⁶ : C07C 29/10, 31/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) International Publication Number: WO 97/19043 (43) International Publication Date: 29 May 1997 (29.05.97)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/EP96/05211 (22) International Filing Date: 22 November 1996 (22.11.96) (30) Priority Data: 95203226.6 23 November 1995 (23.11.95) EP (34) Countries for which the regional or international application was filed: GB et al. (71) Applicant (for all designated States except CA): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL). (71) Applicant (for CA only): SHELL CANADA LIMITED [CA/CA]; 400 - 4th Avenue S.W., Calgary, Alberta T2P 2H5 (CA). (72) Inventor: VAN KRUCHTEN, Eugene, Marie, Godfried, Andre; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).</p>		<p>(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GF, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF ALKYLENE GLYCOLS (57) Abstract A process is disclosed for preparing an alkylene glycol by reacting an alkylene oxide with water in the presence of a catalyst comprising a polymeric organosiloxane ammonium salt having a silica-like skeleton and comprising units of general formula (I), wherein R¹ to R⁴, Y and x are as specified in claim 1. Preferred are the catalysts wherein the anion Y is selected from the group of carboxylates having from 1-20 carbon atoms, hydrogen carbonate, hydrogen sulphite, hydrogen phosphate and metalate. These catalysts exhibit an enhanced selectivity stability.</p> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^4 \end{array} \right] \text{---} \text{Si} \text{---} \left[\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^3 \end{array} \right]_x Y^{x-} \quad (I)$ </div>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-500478

(P2000-500478A)

(43) 公表日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl.¹

識別記号

P I

テマコード (参考)

C 0 7 C 29/10

C 0 7 C 29/10

B 0 1 J 31/08

B 0 1 J 31/08

Z

C 0 7 C 31/20

C 0 7 C 31/20

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平9-519411
 (86) (22) 出願日 平成8年11月22日 (1996.11.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年5月22日 (1998.5.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP96/05211
 (87) 国際公開番号 WO97/19043
 (87) 国際公開日 平成9年5月29日 (1997.5.29)
 (31) 優先権主張番号 95203226, 6
 (32) 優先日 平成7年11月23日 (1995.11.23)
 (33) 優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (EP)

(71) 出願人 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツバイ・ベー・ヴエー
 オランダ国、エヌ・エル-2596・ハー・エ
 ル・ザ・ハーグ、カレル・ファン・ピュラ
 ンドトラーン・30
 (72) 発明者 ファン・クルツテン、アイヘン・マリ・コ
 ットフリート・アンドレ
 オランダ国、エヌ・エル-1031・セー・エ
 ム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・
 3
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキレングリコールの製造方法

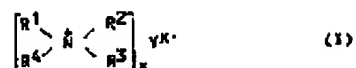
(57) 【要約】

シリカ骨格を有ししかも一般式 (I) (ここで、R¹~R⁴、Yおよびxは請求の範囲第1項に特記された通りである。) のユニットからなるポリマーオルガノシロキサンアンモニウム塩からなる触媒の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させることによりアルキレングリコールを製造する方法が開示されている。アニオンYが1~20個の炭素原子を有するカルボン酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸水素塩、リン酸水素塩および金属酸塩の群から選択される触媒が好ましい。これらの触媒は、向上された選択度安定性を示す。



【特許請求の範囲】

1. シリカ様の骨格を有ししかも一般式 (I)

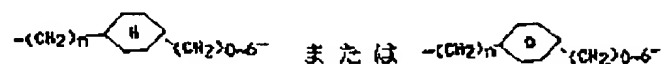


【ここで、

R^1 および R^2 は、一般式 (II)

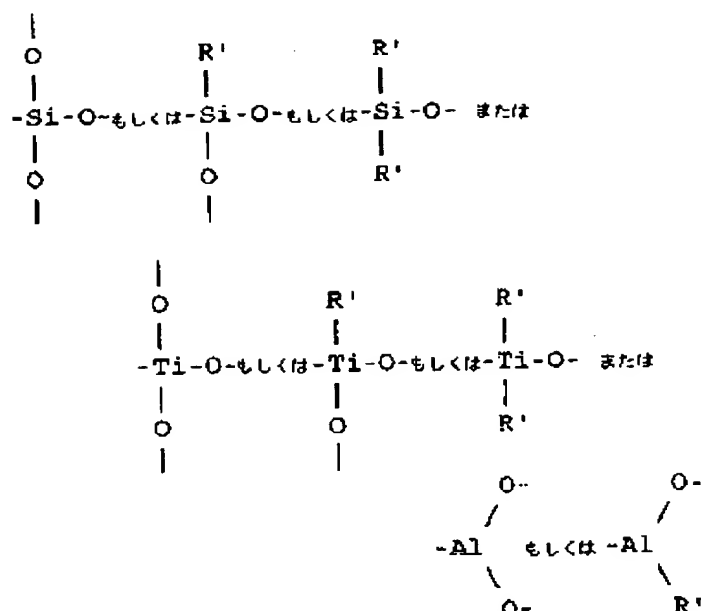


(ここで、 R^3 は、1～10個のC原子を有する線状もしくは分枝状アルキレン、5～8個のC原子を有するシクロアルキレン、



(ここで、 n は、1～6の数でありそして窒素末端メチレン基の数を示す。)である。)

の基を表し、しかも R^1 および R^2 は同じでも異なってもよく、そして酸素原子の自由原子価は更なる式 (II) の基のケイ素原子によりおよび／または式



(ここで、R' は、メチルまたはエチルである。)

の架橋メンバーにより飽和され、しかも (I I) 中のケイ素原子対橋原子ケイ素、チタンおよびアルミニウムの比率は1:0ないし1:10であり、R³およびR⁴は、R¹およびR²と同じ範囲の意味を有し得、あるいは水素、1~20個のC原子を含有する線状もしくは分枝状アルキル、5~8個のC原子を含有するシクロアルキルま

たはベンジル基を表し得、しかもR³およびR⁴は同一でも異なっているてもよく、かつR⁴および/またはR³と同一でも異なっているてもよく、

Yは、アミン塩基と安定な塩を形成する無機または有機プロトン酸の無機または有機1価~3価アニオン(ハロゲンを除く)を表し、そして

xは1~3の数である。]

のユニットを含むポリマー性オルガノシロキサンアンモニウム塩を含有する触媒の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させることによりアルキレングリコールを製造する方法。

2. Yが、1~20個の炭素原子を有するカルボン酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸水素塩、リン酸水素塩および金属酸塩の群から選択された1種またはそれ以上の

アニオンである、請求の範囲第1項に記載の方法。

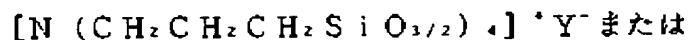
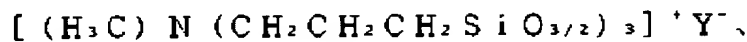
3. Yが、炭酸水素塩（重炭酸塩）、亜硫酸水素塩（重亜硫酸塩）、ギ酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、過レニウム酸塩またはそれらの混合物の群から選択された1種またはそれ以上のアニオンである、請求の範囲第2項に記載の方法。

4. Yが、炭酸水素塩、亜硫酸水素塩、ギ酸塩およびモリブデン酸塩の群から選択された1種またはそれ以上のアニオンである、請求の範囲第3項に記載の方法。

5. R^3 が R^1 および R^2 と同じ定義を有しそして R^4 が水素でない、請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の方法。

6. R^1 、 R^2 および R^3 が互いに同一でありそして R^4 がメチルである、請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 触媒が式



【ここで、アニオンYは、請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に定義された通りである。】

から選ばれたユニットを含む、請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 触媒が、0.01～3.0mmの直径、1000m²/gまでの比表面積（B. E. T.）、0～5ml/gの比細孔容積、50～1000g/lの嵩密度および50～750g/lの乾燥物質重量を有する球状粒子の形態にある、請求の範囲第

1項から第7項のいずれか一項に記載の方法。

9. アルキレンオキシドがエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの群から選ばれることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

10. 水とアルキレンオキシドのモル比が1：1ないし15：1の範囲にあり、

反応温度が80～200℃の範囲にありそして圧力が200～3000kPaの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

アルキレングリコールの製造方法

本発明は、触媒の存在下でのアルキレンオキシドと水との反応によるアルキレングリコールの製造方法に関する。

アルキレングリコール特にモノアルキレングリコールは、確立された商業的興味のあるものである。例えば、モノアルキレングリコールは、凍結防止組成物において、溶媒として、並びに例えば繊維またはボトル用のポリエチレンテレフタレータの製造における基礎原料として用いられている。

アルキレンオキシドの加水分解によるアルキレングリコールの製造は公知である。それは、過剰量の水例えばアルキレンオキシド1モル当たり20～25モルの水での液相水和または不均質系での水和のいずれかにより遂行される。その反応は求核置換反応であると考えられ、しかして水が求核試薬として作用し、アルキレンオキシド環の開環が起こる。主として形成されるモノアルキレングリコールも同様に求核試薬として作用する故、一般にモノアルキレングリコール、ジアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールの混合物が形成される。モ

ノアルキレングリコールへの選択度を増大させるために、一次生成物とアルキレンオキシドの間の二次反応（これはアルキレンオキシドの加水分解と競合する。）を抑制することが必要である。

該二次反応を抑制するための一つの効果的手段は、反応混合物中に存在する水の相対量を増加することである。モノアルキレングリコールに関しての選択度はかくして改善されるけれども、反応混合物からのモノアルキレングリコールの回収について多量の水が除去されねばならずそしてこのことは多量のエネルギーの消費を伴いそして経済的に魅力的でない点で問題が生じる。

大過剰の水を用いることを必要とすることなく、モノアルキレングリコールに関して該方法の選択度を増大させるための代替法を見出すために、かなりの努力がなされてきた。通常、これらの努力は一層活性な水和触媒の選択に集中しており、そして様々なタイプの触媒でもって得られた結果が開示されている刊行物が数多くある。

酸性およびアルカリ性水和触媒の両方が調査されてきており、それにより酸性触媒の使用は選択度に有意に影響することなく

反応速度を高め、一方アルカリ性触媒を用いることにより一般にモノアルキレングリコールに関して比較的低い選択度が得られるように思える。

高い転化度、良好な選択度および低い水／アルキレンオキシドの比率が、EP-A-156,449に開示されている方法でもって得られ得る。この文献によれば、アルキレンオキシドの加水分解は、選択度向上性金属酸塩 (metallate) アニオン含有物質好ましくは金属酸塩アニオンについての親和性を有する電気陽性錯化部位を有する固体の存在下で行われる。該固体は好ましくはアニオン交換樹脂であり、該金属酸塩アニオンはモリブデン酸塩、タングステン酸塩、メタバナジウム酸塩、ピロバナジウム酸水素塩およびピロバナジウム酸塩のアニオンと特記される。この方法の複雑性は、アルキレングリコールを含有する生成物流が、固体の金属酸塩アニオン含有物質の電気陽性錯化部位から排除された実質的量の金属酸塩アニオンも含むことである。アルキレングリコール生成物流中の金属酸塩アニオンの量を減らすために、この流れは、該金属酸塩アニオンにより置換され得るアニオンと結合された電気陽性錯化部位を有する固体と接触される。

水不溶性のバナジウム酸塩およびモリブデン酸塩を用いることにより生成物の回収処理操作を単純化することが提案されている。しかしながら、これらの金属酸塩アニオン塩の場合、得られる選択度は水溶性金属酸塩の場合よりも有意に低い。

JP-A-57-139026において、ハロゲンタイプのアニオン交換樹脂の存在下でおよび二酸化炭素の共存下でアルキレンオキシドを水と反応させる方法が開示されている。

RU-C-2001901において、従来の開示は、沸点が接近しているためにグリコールから分離するのが困難である反応混合物中に炭酸塩が形成されるといふ欠点を有する、ことが指摘されている。この特許公報は、その発明として、

重炭酸塩形態の“アニオナイト (anionite)” (第4級アンモニウムタイプのアニオン交換樹脂) および二酸化炭素の存在下での1つまたは一連の“押出反応器” (連続的反応) におけるアルキレンオキシド水和反応の遂行を開示する。先の日本国特許公報との本質的相違は、アニオン交換体の重炭酸塩形態 (ハロゲン形態の代わりに) の使用であると思える。それでも、このロシア国特許は、供給物への二酸化炭素の添加を省かない。

WO 95 / 20559によれば、供給物中の二酸化炭素の存

在は、第4級アンモニウムタイプの重炭酸塩交換樹脂の触媒効果に有害である。この文献において、アルキレングリコールの製造方法であって、金属酸塩アニオンまたはハロゲンアニオン以外の1種またはそれ以上のアニオンと配位される1つまたはそれ以上の電気陽性部位を有する固体物質を含む触媒組成物の存在下でアルキレンオキシドが水と反応され、但し該固体物質が第4級アンモニウムタイプのアニオン交換樹脂でありかつ該アニオンが重炭酸塩であるときは二酸化炭素の実質的不存在下で遂行されることを条件とする該方法が開示されている。

純粋に有機のポリマーを基剤とする慣用のアニオン交換樹脂に共有されている欠点は、それらの限られた熱許容度である。慣用の純粋に有機の第4級アンモニウムイオン交換体を基剤とする触媒組成物を用いるWO 95 / 20559によるアルキレンオキシド加水分解の方法の実施において、予期せぬことに、苛酷な反応条件 (高い温度および/または長い運転) 下で、慣用の樹脂を基剤とする該触媒の選択度は、それらの活性が高められさえするとはいえ、強く悪化する傾向にあることが分かった。

アニオンを交換するポリマーオルガノシロキサンアンモニウ

ム塩は最近知られているが、しかし問題になっている方法における担体としてのそれらの使用は以前に決して企図されなかった。

EP-B 0, 065, 643 (US-A 4, 410, 669に対応する。) において、シリカタイプの主鎖を有するポリマーアンモニウム化合物が開示されており、しかして該化合物は、一般式 (III)

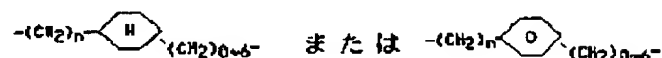


【ここで、

R^1 および R^2 は、一般式 (II)

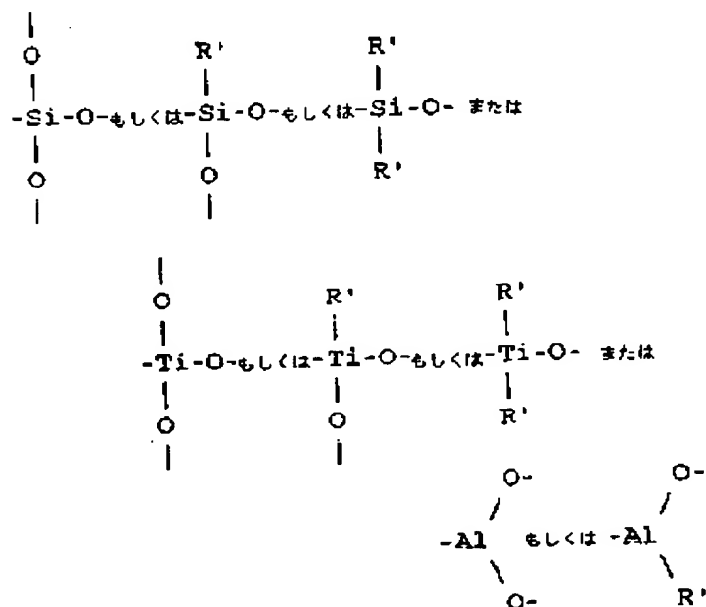


(ここで、 R^5 は、1～10個のC原子を有する線状もしくは分枝状アルキレン、5～8個のC原子を有するシクロアルキレン、



(ここで、 n は、1～6の数でありそして窒素末端メチレン基の数を示す。)である。)

の基を表し、しかも R^1 および R^2 は同じでも異なってもよく、そして酸素原子の自由原子価は式 (II) の更なる基のケイ素原子によりおよび/または式



(ここで、 R^1 は、メチルまたはエチルである。)

の架橋橋員（架橋メンバー）により飽和され、しかも（I I）中のケイ素原子対橋原子ケイ素、チタンおよびアルミニウムの比率は1：0ないし1：10であり、

R^3 および R^4 は、 R^1 および R^2 と同じ範囲の意味を有し得、あるいは水素、1～20個のC原子を含有する線状もしくは分枝状アルキル、5～8個のC原子を含有するシクロアルキルまたはベンジル基を表し得、しかも R^3 および R^4 は同一でも異なっているとしてもよくかつ R^1 および/または R^2 と同一でも異なっているとしてもよく、

Xは、アミン塩基と安定な塩を形成する無機または有機プロトン酸の無機または有機1価～3価アニオンを表し、そして

xは1～3の数である。]

のユニットからなる。

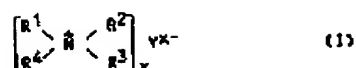
EP-B0, 065, 643においても、該ポリマーオルガノシロキサンアンモニウム塩がイオン交換体、触媒の担体または活性物質の担体として有用であるということが概括的に指摘されている。

EP-B0, 327, 796 (US-A5, 130, 396に対応する。)において、球状形態の上記のオルガノシロキサンアミン化合物を製造する方法が開示されている。

EP-A0, 491, 144 (US-A5, 286, 885に対応する。)において、上記の式（I I I）のようなユニッ

トを有し、但しXが元素バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデンないしタングステンのモノオキソ酸、イソポリオキソ酸またはヘテロポリオキソ酸のアニオンであることを条件とするポリマーオルガノシロキサンアミン化合物が開示されている。これらの化合物の酸化反応（ペルオキソ化合物が関与する。）における触媒としての使用も開示されている。

さて、本発明は、シリカ様の骨格を有ししかも式（I）



〔ここで、種々の定義は式（I I I）について上記に与えられた通りであり、但しアニオンYはハロゲンでないことを条件とする。〕

のユニットを含むポリマーオルガノシロキサンアンモニウム塩を含有する触媒の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させることによりアルキレングリコールを製造する方法に関する。好ましくは、Yは、1～20個の炭素原子を有するカルボン酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸水素塩、リン酸水素塩および金属酸塩の群から選択された1種またはそれ以上のアニオンである。

一層好ましくは、式（I）による触媒ポリマーにおいて、アニオンYは、炭酸水素塩（重炭酸塩）、亜硫酸水素塩（重亜硫酸塩）、ギ酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、過レニウム酸塩またはそれらの混合物の群から選択される。最も好ましいものは、炭酸水素塩、亜硫酸水素塩、ギ酸塩およびモリブデン酸塩の群から選択された1種またはそれ以上のアニオンである。

式（I）による触媒ポリマーは、上記に同定されたEP-B0,065,643および好ましくはEP-B0,327,796において式（I I I）のポリマーオルガノシロキサンアンモニウム化合物について記載されているような方法により製造され得る。その代わりに、それらは、商業的に入手できる、アニオンがXの定義内にある後者の化合物の一つ、特にアニオンXが塩化物のようなハロゲン化物であるものから、アニオンがYの上記の定義に従うプロトン酸とのイオン交換により製造され得る。

好ましくは、式（I）による触媒ポリマーにおいて、R³はR¹およびR²と同じ定義を有しそしてR⁴は水素でない。一層好ましくは、R¹、R²およびR³は互いに同一でありそしてR⁴

はメチルである。

本発明による最も好ましい触媒ポリマーは、式

$[(\text{H}_3\text{C})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_3]^+\text{Y}^-$ 、

$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_4]^+\text{Y}^-$ または

$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_3]^+\text{Y}^-$

〔ここで、アニオンYは、上記に定義された通りである。〕

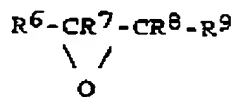
から選ばれるユニットからなる。

式(I)による触媒ポリマーが用いられることになっている物理形態は、好ましくは、上記に同定されたEP-B0,327,796に記載されているような球状形態である。それらは、0.01~3.0mmの直径、1000m²/gまでの比表面積(B.E.T.)、0~5ml/gの比細孔容積、50~1000g/lの嵩密度および50~750g/lの乾燥物質重量を有する。これらの規格値内にあり塩化物形態の球体であって、0.6~1.2eq/lの有効容量を有する球体が、デグッサ社により商品名デロキサン(DELOXAN)AMP I下で現在上市されている。それらは、イオン交換により本発明による触媒に変換され得る。

本発明の方法において出発物質として用いられるアルキレン

オキシドはそれらの慣用の定義を有し、即ちそれらはそれらの分子中にビシナルオキシド(エポキシ)基を有する化合物である。

特に適当なものは、一般式



〔ここで、R⁶~R⁹は独立的に、水素原子、または1~6個の炭素原子を有する任意に置換されたアルキル基を表す。〕

のアルキレンオキシドである。R⁶、R⁷、R⁸および/またはR⁹により表されるいずれのアルキル基も、好ましくは1~3個の炭素原子を有する。置換基として、ヒドロキシ基のような不活性部が存在し得る。好ましくはR⁶、R⁷およびR⁸は水素原子を表しそしてR⁹は非置換C₁~C₃アルキル基を表し、一層好ましくはR⁶、R⁷、R⁸およびR⁹はすべて水素原子を表す。

適当なアルキレンオキシドの例は、それ故、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタンおよびグリシドールを含む。エチレンオキシド

およびプロピレンオキシドが、特に商業的重要性を有する。

上記に述べたように、過剰量の水を用いることなくアルキレンオキシドの加水分解を遂行することが有利である。本発明による方法において、アルキレンオキシド1モル当たり1～15モルの範囲の量の水が好ましく、同じ基準で1～6の範囲の量が特に好ましい。本発明の方法において、モノアルキレングリコールに関する高選択度が、アルキレンオキシド1モル当たりわずか4または5モルの水が供給されるときしばしば達成される。

本発明の方法は、回分操作にて行われ得る。しかしながら、特に大規模の具体的な態様においては、該方法を連続的に操作することが好ましい。

適切な時間-収量値を得るために、高温および高圧の条件下で本方法を遂行することが推奨される。

適当な反応温度は一般に80～200℃の範囲にあり、しかし90～150℃の範囲の温度が好ましい。反応圧は、通常200～3000kPa好ましくは200～2000kPaの範囲において選択される。本方法の回分操作について、選択される反応圧は、有利には、窒素のような不活性ガスで加圧する

ことにより得られる。所望されるなら、ガスの混合物が用いられ得、例えば二酸化炭素および窒素の混合物は或る場合において有利である。

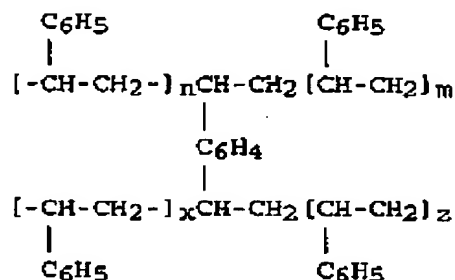
次の例は、本発明を例示する。

例

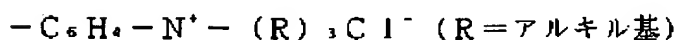
これらの例において、第4級アンモニウムタイプの慣用の強塩基性イオン交換樹脂を基剤とする触媒の性能が、本発明による第4級アンモニウム基を有するポリシロキサンタイプの強塩基性イオン交換樹脂を基剤とする触媒のそれと比較した。主として興味のあるものは、触媒を熱処理に曝した後の触媒性能の比較である。

I. アニオン交換樹脂

比較のためにこれらの例において用いられた第4級アンモニウムタイプの慣用の（マトリックス：ジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレン）強塩基性イオン交換樹脂は、式



のマトリックスユニットからなりかつ第4級アンモニウムタイプ

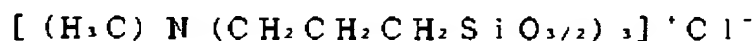


の活性基を有ししかも次の規格

ビーズサイズ0.4～1.25 mm, 有効サイズ0.53 mm, 密度1.09 g/ml, 水分40～45%および有効容量1.4～1.5 eq/l 樹脂

を有するレワチット (LEWATIT) M500WS (バイエル社製, 塩化物形態) であった。

用いられた第4級アンモニウム基を有するポリシロキサンタイプの強塩基性イオン交換樹脂は、式



のユニットからなりしかも次の規格

比表面積 (B. E. T.) < 100 m²/g, 細孔容積 < 0.2 ml/g, 嵩密度 (湿潤物質1 l 当たり乾燥物質の g での量) 500～550 g/l, 真密度 1.45 g/ml, 水分25～30%および有効容量1.0～1.2 eq/l 樹脂を有するデロキサン (DELOXAN) AMP I-1 (デグッサ社製, 塩化物形態) であった。

II. 触媒の製造

同タイプのイオン交換樹脂が、次の処理操作を用いて、それらの塩化物アニオ

ンを炭酸水素塩（重炭酸塩）、ギ酸塩およびモリブデン酸塩のアニオンに交換することにより触媒に変換された。

触媒A（レワチット（LEWATIT）M500WSを基剤とする重炭酸塩）

- ・150ml（69.12g）の湿潤樹脂を、水を満たしたガラス管（60×2.5cm）中でスラリーにした。
- ・この樹脂を、375mlのメタノールで1時間洗浄した（LHSV： 2.5 l/l. h）。
- ・この樹脂を、窒素の流れでもって1.5時間乾燥した。
- ・重炭酸ナトリウム水溶液（2500gの水中192gの NaHCO_3 、10モル過剰）でのおおよそ5時間の処理（LHSV： 4 l/l. h）により、塩化物を重炭酸塩と交換させた。
- ・この交換された樹脂を1200mlの水で2時間洗浄して（LHSV： 4 l/l. h）、当初の塩素アニオンの99.9%が重炭酸塩により置換された触媒Aが得られた。
- ・未処理の乾燥された樹脂の塩化物含有率： 12.35%wt

- ・交換され乾燥された樹脂の塩化物含有率： 70ppm。

触媒B（デロキサン（DELOXAN）AMP I-1を基剤とする重炭酸塩）

該デロキサン（DELOXAN）を正確にレワチット（LEWATIT）樹脂について上記に記載されたように処理して、当初の塩素アニオンの98.8%が重炭酸塩により置換された触媒Bが得られた。

- ・未処理の乾燥された樹脂の塩化物含有率： 9.44%wt
- ・交換され乾燥された樹脂の塩化物含有率： 1125ppm。

触媒C（デロキサン（DELOXAN）AMP I-1を基剤とするギ酸塩）

- ・150ml（120g）の湿潤樹脂を、水を満たしたガラス管（60×2.5cm）中でスラリーにした。
- ・この樹脂を、375mlのメタノールで1時間洗浄した（LHSV： 2.5 l/l. h）。
- ・この樹脂を、窒素の流れでもって1.5時間乾燥した。

・ギ酸ナトリウム水溶液(2500 gの水中156 gの HCOONa 、10モル過剰)でのおおよそ5時間の処理(LHSV: 4 l / l, h)により、塩化物をギ酸塩と交換させた。

・この交換された樹脂を1200 mlの水で2時間洗浄して(LHSV: 4 l / l, h)、当初の塩素アニオンの95.1%がギ酸塩により置換された触媒Cが得られた。

・未処理の乾燥された樹脂の塩化物含有率: 9.44% w t

・交換され乾燥された樹脂の塩化物含有率: 4637 p p m。

触媒D (デロキサン (DELOXAN) AMP I-1を基剤とする水酸化物)

デロキサン (DELOXAN) AMP I-1を、化学量論量の水酸化ナトリウムで洗浄することにより-OH形態に変換した。

触媒E (デロキサン (DELOXAN) AMP I-1を基剤とするモリブデン酸塩)

103 g (150 ml) の該デロキサン (DELOXAN) 樹脂を正確にレワチット (LEWATIT) 樹脂について上記に記載されたように処理して、当初の塩素アニオンの99.8%が重炭酸塩により置換された触媒Eが得られた。

・未処理の乾燥された樹脂の塩化物含有率: 9.44% w t

・交換され乾燥された樹脂の塩化物含有率: 89 p p m。

III. 熱処理

触媒A~Eの各々のサンプル (おおよそ100 mlの湿潤触媒) をおおよそ120 mlの、水/モノエチレングリコールの1/1 (v/v) 混合物中に懸濁させ、そして窒素の雰囲気下で600時間100℃に保った。

IV. 回分実験: EOのMEGへの転化

550 mlのオートクレーブに触媒 (13 gの空気乾燥された触媒)、水 (90 g, 5モル) およびEO (44 g, 1モル) を充填し、そして1100 p K aガス圧にて60℃に15分かけて加熱した。添加されたガスは、純粋な窒素であった。この反応混合物を、その温度に所与時間連続撹拌下で維持した。EO転化

度およびMEGへの選択度に関しての結果が⁵、下記の表にまとめられている。

表

触媒	実験時間 (h)	EO転化度 (%モル)	MEG選択度 (%モル)
A	6.2	72.2	95.3
A*	1.0	76.6	40.0
A	7.0	99.7	33.2
B	6.3	64.8	95.0
B*	7.0	57.9	94.5
C	5.6	42.9	93.8
C	6.8	49.7	93.1
C*	5.9	47.2	93.7
D	4.0	37.5	95.4
D*	5.3	38.4	95.6
E	5.8	46.0	93.6
E*	5.5	32.1	93.1

*: 1 / 1の水 / MEG混合物中で窒素下で600時間100℃に保たれた触媒。

これらの結果から、本発明による触媒B、C、DおよびEの、MEGへの選択度に関しての性能は、前もって受けた厳しい熱処理により影響されなかったように思える。対照的に、比較触媒Aにおいて、同じ熱処理が⁵、反応性（EOの転化度）が増大したとはいえ、選択度のかなりの損失をもたらした。高い選択度が主題の方法において高い反応性よりもはるかに重要であるということが留意された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 96/05211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C29/16 C07C31/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 20559 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH, ET AL.) 3 August 1995 cited in the application see the whole document ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 235 (C-136), 20 November 1982 & JP 57 139026 A (NIPPON SHOKUBAI), 27 August 1982, cited in the application see abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of this C.

☒ Patent family members are listed in speech.

* Special categories of cited documents:

- *A* documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *U* document referring to an oral disclosure, etc., exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to implement the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 1997

Date of making of the international search report

06.03.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 5010 Patentplan 2
NL - 2200 MV Rijswijk
Tel. (+31-70) 348-2200, Telex 31 431 epo nl,
Fax (+31-70) 348-2016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 96/05211

C(Communication) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Quotation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE NPI Section Ch, Week 9409 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 94-072919 XP002026137 & RU 2 001 901 C (SOVNITEKH RES PRODN ENTERPRISE), 30 October 1993 cited in the application see abstract</p>	1
A	<p>US 5 286 885 A (P. GOETZ, ET AL.) 15 February 1994 cited in the application see the whole document -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 95/05211

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9529559 A	03-08-95	AU 1537495 A	15-08-95
		EP 0741683 A	13-11-96
		HZ 278896 A	20-12-96
		US 5488184 A	30-01-96
US 5296885 A	15-02-94	DE 4040568 A	25-06-92
		CA 2058031 A	20-06-92
		EP 0491144 A	24-06-92
		JP 4335032 A	24-11-92

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN